

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Juni 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/50346 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: D01D 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/04804

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Dezember 2001 (20.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 63 518.0 20. Dezember 2000 (20.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): HELSA-WERKE HELMUT SANDLER  
GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bayreuther Strasse 3-11,  
95482 Gefrees (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CZADO, Wolfgang  
[DE/DE]; Am Leinertstein 3, 95482 Gefrees (DE).

(74) Anwalt: PÖHLAU, Claus; Louis, Pöhlau, Lohrenz &  
Segeth, Postfach 3055, 90014 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GL,  
GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UK, UZ,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, HE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
GAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht  
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweifelschreibweisen und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Titel: METHOD FOR ELECTROSTATIC SPINNING OF POLYMERS TO OBTAIN NANOFIBERS AND MICROFIBERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ELEKTROSTATISCHEN SPINNEN VON POLYMEREN ZUM ERHALT VON NANO  
UND MIKROFASERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for electrostatic spinning of polymers to obtain nanofibers and microfibers, wherein  
at least one substance that can be easily converted to the gas phase with electronegativity  $>2$  or an increased molar mass is added to a  
polymer solution or melt or is applied in the space between the electrodes of a spinning device, whereby ionization of the process air,  
e.g. the air between the electrodes in the spinning device, is reduced. This makes it possible to obtain fibers with a smaller diameter  
and to spin fibers from solutions having a low polymer concentration.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zum elektrostatischen Spinnen von Polymeren zum Erhalt von Nano-  
und Mikrofasern, bei dem wenigstens eine leicht in die Gasphase überführbare Substanz mit einer Elektronegativität  $>2$  oder erhöhter  
molarer Masse einer Polymerlösung oder -schmelze zugesetzt oder in den Raum zwischen den Elektroden einer Spinnvorrichtung  
eingebracht wird, wodurch die Ionisation der Prozessluft, d.h. der Luft zwischen den Elektroden der Spinnvorrichtung, herabgesetzt  
wird. Hierdurch sind Fasern mit einem geringeren Durchmesser erhältlich und können aus Lösungen niedrigerer Polymerkonzent-  
ration versponnen werden.

WO 02/50346 A1

5

## **Verfahren zum elektrostatischen Spinnen von Polymeren zum Erhalt von Nano- und Mikrofasern**

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrostatischen Spinnen von Polymeren zum Erhalt von Nano- und Mikrofasern. Bei einem derartigen, grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren wird ein Polymer in Form einer Polymerschmelze oder in Form einer Lösung in ein elektrisches Feld eingebracht und durch die Einwirkung des elektrischen Feldes zu Fasern  
15 versponnen. Eine Elektrode bildet dabei gewöhnlich eine Aufnahmeeinrichtung für die versponnenen Fasern, während die Gegenelektrode häufig als Spritzdüse ausgelegt ist. Die letztgenannte Elektrode kann jedoch auch als ein mit einem bestimmten Potential aufladbares und erwärmbares Förderband ausgebildet sein, um feste Polymere in eine Schmelze zu überführen und aus dieser Schmelze Fasern  
20 zu verspinnen.

- Häufig werden bei einem derartigen Verfahren die entstandenen Nano- und Mikrofasern nicht isoliert, sondern gleich als Vlies abgelegt. Hier ist z.B. die Herstellung von Filtermedien zu erwähnen. Ebenso werden durch ein derartiges  
25 Spinnverfahren Formgegenstände erzeugt, die z.B. in der Medizin als Ersatz von Blut- oder anderen Gefäßen eingesetzt werden.

- Grundsätzlich ist bereits bekannt, daß die elektrischen Kräfte, die wirken, umso stärker sind, je höher die angelegte Hochspannung und die elektrische Ladung der  
30 gerade austretenden Polymerfasern ist. Dabei wird die Polymerfaser mit der Zunahme der auf sie einwirkenden Kraft immer dünner. Ebenso hängen die Dimensionen der erzeugten Fasern bzw. Produkteigenschaften wie z.B. die Verteilung der Fasern in einem Vlies von der Geometrie der Elektroden ab. Dies ist ebenfalls bekannt und viele unterschiedliche Elektrodenformen wurden daher  
35 geschaffen.

5 Besonders nachteilig im Stand der Technik erweist sich jedoch, daß der Durchmesser der mit einem Verfahren zu einem elektrostatischen Spinnen von Polymeren erhaltenen Mikrofasern relativ dick ist und es problematisch ist Fasern mit einem vergleichsweise geringen Durchmesser zu erzeugen. Weiterhin ist der Polymerdurchsatz in den Verfahren aus dem Stand der Technik relativ gering, so  
10 daß auch hier Steigerungen wünschenswert sind.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung zumindest ein weiteres Verfahren zum elektrostatischen Spinnen von Polymeren zum Erhalt von Nano- und Mikrofasern anzugeben, um die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile  
15 zumindest teilweise zu überwinden.

Die vorliegende Aufgabe wird durch ein Verfahren zum elektrostatischen Spinnen von Polymeren zum Erhalt von Nano- und Mikrofasern mit den Merkmalen des beigefügten Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen des  
20 erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 7.

Die vorliegende Erfindung beruht dabei auf der Erkenntnis daß die Hochspannung des zwischen den Elektroden der Spinnvorrichtung erzeugten elektrischen Feldes auch zu einer Ionisation der Luft führt, die die Ladung in den absprühenden Fasern  
25 neutralisiert bzw. vermindert. Hierdurch wird die auf die entstehenden Fasern wirkende elektrische Kraft herabgesetzt, die deshalb nicht mehr so stark verstreckt werden. Weniger stark verstreckte Fasern besitzen jedoch einen größeren Faserdurchmesser als stark verstreckte Fasern. Dieser Zusammenhang von eingesetzter Energie und effektiv für die Verstreckung wirksamer Energie wurde  
30 bisher nicht erkannt.

Um eine Verbesserung des Verstreckungsgrades der durch elektrostatisches Spinnen hergestellten Nano- und Mikrofasern zu erreichen, gibt es grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten.

- 5 Zunächst ist dabei an die Gestaltung der Elektroden zu denken. Aus der allgemeinen Physik ist dabei bekannt, daß ein elektrische Feld an Spitzen bzw. Kanten besonders stark ist und in diesen Bereichen entsprechend dichte Feldlinien auftreten. Ein derart starkes Feld führt im allgemeinen auch zu einer erhöhten Luftionisation. Aus diesem Grund ist es sicher zweckmäßig, sämtliche Kanten von Hochspannung führenden
- 10 Teilen bzw. sämtliche Kanten der Elektroden sorgfältig abzurunden, um die Luftionisation möglichst zu vermindern. Bestimmte Produktionsanforderungen bilden hier jedoch eine gewisse Grenze, da durch diese gewisse Elektrodenformen erforderlich sind, wobei diese Elektrodenformen zum Teil die vorgenannten Phänomene der Verdichtung der Feldlinien bedingen.
- 15 Eine weitere Möglichkeit wäre ein erhöhter Energieeinsatz, also z.B. eine Erhöhung der Spannung zwischen den Elektroden, wobei man eine entsprechende Luftionisation in Kauf nehmen würde und davon ausgeht, daß zumindest ein Teil der zusätzlich in das System eingebrachten Energie auf die absprühenden Fasern wirkt
- 20 und diese stärker verstreckt. Hierbei dürfte es für den Fachmann jedoch offensichtlich sein, daß der Wirkungsgrad dieser Vorgehensweise äußerst dürrtig ist, da immer nur der geringere Teil der zusätzlich aufgebrauchten Energie einen Beitrag zur Verstreckung der Polymerfasern leistet. Erfindungsgemäß wird daher die Zugabe von Substanzen, die die Luftionisation herabsetzen in dem sie mit ionisierten
- 25 Luftmolekülen oder Elektronen reagieren und diese somit einfangen vorgeschlagen. Die so neu gebildeten Ionen sind schwerer und werden deshalb im elektrischen Feld nicht so stark beschleunigt. Dies bedingt, daß sie auch weitere Gasmoleküle nur schlecht ionisieren können, so daß die Luftionisation abnimmt. Hierbei kommen als Elektronenfänger grundsätzlich sämtliche Substanzen in Frage, die leicht in die
- 30 Gasphase überführt werden können und die wenigstens ein Atom mit einer Elektronegativität  $>2$  aufweisen, oder die Elektronen durch inelastische Stöße soweit bremsen, daß eine weitere Luftionisation vermindert, bzw. unterbunden wird. Für letzteres kommen insbesondere Substanzen mit einer gegenüber den Luftmolekülen erhöhten molaren Masse in Frage.

- 5 Diese Substanzen können sowohl in die Prozeßluft eingeführt werden, d.h. die den Elektrodenraum der Spinnvorrichtung ausfüllenden und umgebenden Luft, oder aber auch direkt in die zu verspinnende Lösung oder Schmelze. Hierfür sind außer Gase auch flüssige Substanzen, wie z.B. Brom, oder feste Substanzen, wie z.B. Iod, geeignet, die der Polymerlösung bzw. -schmelze zugesetzt werden und infolge ihres  
10 Dampfdrucks während des Prozesses zumindest teilweise in die Gasphase gelangen und dadurch die Luftionisation herabsetzen.

- Es hat sich herausgestellt, daß die wenigstens eine zugesetzte Substanz bevorzugt aus den Halogenen, Fluor, Chlor, Brom, Iod und deren Verbindungen untereinander,  
15 aus Halogenoxiden, wie z.B.  $\text{Cl}_2\text{O}$ , aus den Halogenwasserstoffen, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Iodwasserstoff, die rein oder als wässrige Lösung vorliegen, aus den Edelgashalogeniden, aus Stickoxiden, wie z.B. Stickstoffmonoxid, Distickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, aus den Schwefeloxiden, Schwefelmonoxid, Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid, und Schwefelhexafluorid  
20 ausgewählt sind.

- Weniger wirksam, jedoch ebenfalls einsetzbar sind Ammoniak, die Edelgase, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser. Ebenso können alle Substanzen eingesetzt werden, die zu den oben genannten  
25 Stoffen zerfallen können oder diese durch Zerfall oder Reaktion freisetzen, wie z.B.  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NBr}_3$ ,  $\text{NI}_3$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{NOBr}$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SCl}_4$ , Halogenide, Oxohalogenide und Schwefelhalogenide von Bor, Silizium, Germanium, Zinn, Blei, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismuth, Schwefel, Selen und Tellur, sowie Halogenide und Oxohalogenide der Übergangselemente wie z.B. Titan,  
30 Vanadium, Chrom und dergl..

- In einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die wenigstens eine leicht in die Gasphase überführbare Substanz in einer Menge von 0,5 bis 50 g/l der Polymerlösung oder -schmelze zugesetzt oder der Prozeßluft in dem Raum  
35 zwischen den Elektroden so zudosiert, daß in diesem Bereich eine Betriebs- oder

- 5 Arbeitskonzentration von 0,5 bis 500 g/m<sup>3</sup> resultiert und während der Durchführung des Verfahrens aufrechterhalten wird.

Wie nachfolgend noch ausführlicher dargestellt wird, wird bereits durch eine relativ geringe Zudosierung ein überraschend positiver Effekt hinsichtlich der Verringerung  
10 des Faserdurchmessers und der Erhöhung der Durchsatzleistung erzielt.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zumindest das wenigstens eine Gas aus der Prozeßluft zurückgewonnen und wieder in das Verfahren eingesetzt. Hierbei bietet sich selbstverständlich an  
15 eventuell in der Prozeßluft enthaltenes Lösungsmittel ebenfalls zurückzugewinnen und wieder in den Verarbeitungskreislauf zurückzuführen. Dies ist nicht nur aus ökologischen Gründen sinnvoll, sondern auch aus ökonomischen, weil durch die Wiederverwendung der genannten Substanzen erhebliche Einsparungen zu erzielen sind.

20 Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, daß die eingesetzten Substanzen, bei denen es sich zum Teil um sehr aggressive Substanzen handelt, die Eigenschaften der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Nano- und Mikrofasern nicht nachteilig beeinflussen und bereits in unerwartet niedrigen Konzentrationen wirksam  
25 zur Verringerung der Luftionisation beitragen.

Hierbei ist sicher davon auszugehen, daß die kurze Kontaktzeit und die vergleichsweise geringe Konzentration dieser Substanzen dafür ausschlaggebend ist. Um so überraschender ist dabei doch die positive Auswirkung auf das  
30 Verfahrensprodukt.

Grundsätzlich können mit den erfindungsgemäßen Verfahren sämtliche Polymere versponnen werden, die bisher bereits mit einem elektrostatischen Spinnverfahren zu Nano- und Mikrofasern verarbeitet werden konnten. Darüberhinaus ermöglicht das  
35 erfindungsgemäße Verfahren erst den Einsatz bestimmter Polymere bzw.

5 Polymerlösungen in einem elektrostatischen Spinnverfahren. Ein Beispiel hierfür ist Polymethyl(meth)acrylat. Dieses Polymer ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren problemlos zu verspinnen.

Es war bisher auch nicht möglich Lösungen von Polystyrol, Polycarbonat und  
10 Polyacrylnitril mit Konzentrationen, bezogen auf die Gesamtmasse der Lösung, von unter 30 Gew.-% zu verspinnen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es jedoch überraschenderweise möglich auch Lösungen dieser Polymere mit Konzentrationen im Bereich von 2 bis 10 Gew.-% und, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 5 Gew.-% zu verspinnen.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden daher bevorzugt Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyamid, Polystyrol, Polycarbonat, Polymethyl(meth)acrylat, Polyethersulfon, Polylactid, Cellulosetriacetat und/oder Polyvinylchlorid einzeln oder in Kombination von wenigstens zwei der genannten Polymere verspinnen.

20 Sofern das Verspinnen der Polymere aus einer Lösung erfolgt, werden als Lösungsmittel bevorzugt Wasser, Dichlormethan, Dimethylformamid, Ameisensäure, Dimethylsulfoxid, Toluol, Chloroform, Tetrahydrofuran, Methylethylketon und/oder Diethylether, einzeln oder in Kombination von wenigstens zwei der vorgenannten  
25 Lösungsmittel eingesetzt.

Die vorstehend allgemein beschriebene Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, wobei dieses Ausführungsbeispiel ausschließlich dem besseren Verständnis der Erfindung dient und nicht zu deren  
30 Beschränkung.

Einer 5 Gew.-% Polystyrol in Dichlormethan enthaltende Lösung, die in einem Verfahren nach dem Stand der Technik nicht elektrostatisch versponnen werden kann, da die Lösung nur zu Tropfen zerstäubt und keine Fasern bildet, wird Chlorgas  
35 in einer Menge von 0,5 bis 50 g/l zugesetzt. Bei einer Spannung von 15 bis 50 kV

5 werden Fasern mit einem Durchmesser von 200 bis 1500 nm erhalten, wobei der Hauptanteil der Fasern einen Durchmesser von 600 nm aufweist. Dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik, der zwar Faserdurchmesser bis 0,1  $\mu\text{m}$  erwähnt, aber derartig geringe Durchmesser nicht belegen kann.

10 Ein vergleichbares Ergebnis wird erhalten, wenn das Chlorgas in einer Menge von etwa 0,5 bis 500  $\text{g/m}^3$  in der Prozeßluft enthalten ist.

Auch der Durchsatz an Polymerlösung läßt sich ca. um den Faktor 10 steigern. Bei 15 Versuchen auf einer Laboranlage, bei der die Polymerlösung sehr langsam aus einer 5 ml Kolbenspritze durch eine Stahlnadel gedrückt wird, liegt eine Hochspannung von ca. 30 kV zum einen an der Stahlnadel und zum anderen an der ca. 15 cm entfernten Gegenelektrode an. Erhöht man die Flußrate über 0,3 ml Polymerlösung/Std. ohne daß ein erfindungsgemäßer Zusatz in die Prozeßluft 20 gelangt, so tropft die meiste Polymerlösung einfach von der Nadel ab, wogegen mit dem Zusatz von Chlor zur Polymerlösung wie oben beschrieben wenigstens 3 ml Polymerlösung/Std. versponnen werden können.

Dieses Ausführungsbeispiel belegt somit eindeutig, daß das erfindungsgemäße 25 Verfahren nicht nur Fasern mit einer besseren Verstreckung liefert, sondern gleichzeitig in einer Erhöhung des Polymerdurchsatzes resultiert. Hierdurch wird außer einer qualitativen Produktverbesserung auch ein verbessertes wirtschaftliches Ergebnis bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht.

30 Eine weitere Verbesserung des Verfahrensergebnisses läßt sich ferner durch Kombination mit anderen Verfahrensverbesserungen erzielen, wie z.B. dem Zusatz von Mitteln zur Steigerung der Leitfähigkeit der Polymerlösung oder -schmelze oder dergl.

35



5

**Patentansprüche**

10

1. Verfahren zum elektrostatischen Spinnen von Polymeren zum Erhalt von Nano- und Mikrofasern,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß wenigstens eine leicht in die Gasphase überführbare Substanz mit  
einer Elektronegativität  $>2$  oder erhöhter molarer Masse einer  
Polymerlösung oder -schmelze zugesetzt oder in den Raum zwischen den  
Elektroden einer Spinnvorrichtung eingebracht wird.

15

20

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die wenigstens eine leicht in die Gasphase überführbare Substanz  
aus Halogenen, Halogenoxiden, Halogenwasserstoffen,  
Edelgashalogeniden, Stickoxiden, Schwefeloxiden und/oder  
Schwefelhexafluorid ausgewählt ist.

25

30

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die wenigstens eine leicht in die Gasphase überführbare Substanz in  
einer Menge von 0,5 bis 50 g/l der Polymerlösung zugesetzt oder der  
Prozeßluft in dem Raum zwischen den Elektroden so zudosiert wird, daß  
eine Betriebs- oder Arbeitskonzentration von 0,5 bis 500 g/m<sup>3</sup> resultiert.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

- 5                    daß die wenigstens eine leicht in die Gasphase überführbare Substanz aus der Prozeßluft zurückgewonnen und wieder in das Verfahren eingesetzt wird.
- 10                    5.                    Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyamid, Polystrol, Polycarbonat, Polymethyl(meth)acrylat Polyethersulfon, Polylactid, Cellulosetriacetat und/oder Polyvinylchlorid einzeln oder in Kombination von wenigstens zwei der genannten Polymere versponnen wird.
- 15                    6.                    Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Wasser, Dichlormethan, Dimethylformamid, Ameisensäure, Dimethylsulfoxid, Toluol, Methylethylketon und/oder
- 20                    Diethylether einzeln oder in Kombination von wenigstens zwei der vorgenannten Lösungsmittel eingesetzt werden.
- 25                    7.                    Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkonzentration in der Lösung, bezogen auf die Gesamtmasse der Lösung maximal 30 % Gew.-% beträgt, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% und, besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 D01D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RENEKER D H ET AL: "NANOMETRE DIAMETER FIBRES OF POLYMER, PRODUCED BY ELECTROSPINNING" NANOTECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS, GB, vol. 7, 1996, pages 216-223, XP000926677 ISSN: 0957-4484 the whole document	1-7
A	BAUMGARTEN P K: "ELECTROSTATIC SPINNING OF ACRYLIC MICROFIBRES" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 36, 1971, pages 71-79, XP008003448 the whole document	1-7
A	EP 0 009 941 A (ICI PLC ;UNIV LIVERPOOL (GB)) 16 April 1980 (1980-04-16) the whole document	1-7
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2002

Date of mailing of the international search report

29/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5518 Patentkan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 01 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 01/04804

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 20 32 072 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 5 January 1972 (1972-01-05) the whole document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International Application No.

PCT/DE 01/04804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0009941 A	16-04-1980	AU 537386 B2	21-06-1984
		AU 5165179 A	17-04-1980
		BR 7906530 A	15-07-1980
		CA 1145102 A1	26-04-1983
		DE 2965672 D1	21-07-1983
		EP 0009941 A1	16-04-1980
		JP 1454229 C	10-08-1988
		JP 55057060 A	26-04-1980
		JP 62061703 B	23-12-1987
		US 4689186 A	25-08-1987
		ZA 7905366 A	29-10-1980
DE 2032072 A	05-01-1972	DE 2032072 A1	05-01-1972
		CA 937827 A1	04-12-1973
		CH 537205 A	31-05-1973
		FR 2100056 A5	17-03-1972
		GB 1346231 A	06-02-1974
		JP 53028548 B	15-08-1978
		NL 7108974 A , B,	31-12-1971
		US 4069026 A	17-01-1978
		US 4143196 A	06-03-1979

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 D01D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der EPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Forscherteiler Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01D

Forscherteile aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	RENEKER D H ET AL: "NANOMETRE DIAMETER FIBRES OF POLYMER, PRODUCED BY ELECTROSPINNING" NANOTECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS, GB, Bd. 7, 1996, Seiten 216-223, XP000926677 ISSN: 0957-4484 das ganze Dokument	1-7
A	BAUMGARTEN P K: "ELECTROSTATIC SPINNING OF ACRYLIC MICROFIBRES" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, Bd. 36, 1971, Seiten 71-79, XP008003448 das ganze Dokument	1-7
A	EP 0 009 941 A (ICI PLC ;UNIV LIVERPOOL (GB)) 16. April 1980 (1980-04-16) das ganze Dokument	1-7
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentanträge

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zurechtzulegen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem internationalen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Annäherung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht ab neu oder auf erfindeter Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeter Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung betrachtet wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Mai 2002

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

29/05/2002

Name und Postfachnummer der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5616 Palantlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-6040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-6016

Berechtigter Beauftragter

Tarrida Torrell, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Blatt- Anspruch-Nr.
A	DE 20 32 072 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 5. Januar 1972 (1972-01-05) das ganze Dokument	1-7

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0009941 A	16-04-1980	AU 537386 B2	21-06-1984
		AU 5165179 A	17-04-1980
		BR 7906530 A	15-07-1980
		CA 1145102 A1	26-04-1983
		DE 2965672 D1	21-07-1983
		EP 0009941 A1	16-04-1980
		JP 1454229 C	10-08-1988
		JP 55057060 A	26-04-1980
		JP 62061703 B	23-12-1987
		US 4689186 A	25-08-1987
		ZA 7905366 A	29-10-1980
DE 2032072 A	05-01-1972	DE 2032072 A1	05-01-1972
		CA 937827 A1	04-12-1973
		CH 537205 A	31-05-1973
		FR 2100056 A5	17-03-1972
		GB 1346231 A	06-02-1974
		JP 53028548 B	15-08-1978
		NL 7108974 A ,B,	31-12-1971
		US 4069026 A	17-01-1978
		US 4143196 A	06-03-1979





Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

Description of WO0250346	Print	Copy	Contact Us	Close
--------------------------	-------	------	------------	-------

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@enet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Method to electrostatic spiders from polymers to the receipt of nano and micro fibers the current invention concerns a method to electrostatic spiders from polymers to the receipt of Nano-und micro fibers. With a such, from the state of the art prior art method a polymer in form of a polymer melt or in form of a solution becomes fundamental into an electrical field introduced and by the action of the electrical field fibers versponnen. An electrode forms thereby ordinary receiving means for the spun fibers, while the counter electrode is frequent designed as spray nozzle. The latter electrode can be however also as a conveyor belt warm upable chargeable with a certain potential and formed to transfer over solid polymers into a melt and from this melt fibers to spiders.

Frequent ones become deposited not with a such method developed Nano-und micro fibers insulated, but same as fleece. Here is z. B. to mention the production from filter mediums to. Likewise molded articles generated become, the z by a such spinning process. B. in the medicine as replacement of blood or other vessels used become.

Fundamental is already known that the electrical forces, which work are the stronger, the per high high voltage put on and the electric charge of the straight outgoing polymer fibers are. The polymer fiber with the increase of the force applied on it becomes ever thinner. Likewise the dimensions of the generated fibers hang and/or. Product properties such as z. B. the distribution of the fibers in a fleece of the geometry of the electrodes off. This is likewise known and many different electrode shapes became therefore provided.

Particularly adverse in the state of the art proves however, that the diameter with a method to electrostatic spiders micro fibers relative thick obtained of polymers is and it problematic is fibers with one comparatively small diameters to be produced. Further the polymer throughput is small in the methods from the state of the art relative, so that increases are desirable also here.

Therefore at least an other method is to be indicated to object of the current invention to electrostatic spiders from polymers to the receipt of Nano-und micro fibers, in order to overcome the disadvantages known from the state of the art at least partly.

The present object becomes by a method electrostatic spiders from polymers to the receipt of Nano-und micro fibers with the features of the accompanying claim 1 dissolved. Favourable developments of the invention process are subject-matter of the claims 2 to 7.

▲ top

The current invention been based thereby on the finding that the high voltage of the electrical field generated between the electrodes of the spinner also to one isolation the air leads, the charge in the spraying fibers the neutralized and/or. reduced. Thereby the electrical force acting on the resultant fibers becomes reduced, which become so strong stretched therefore no longer. Less strong stretched fibers possess however a larger fiber diameter than strong stretched fibers. This context of used energy and effective energy effective for drawing did not become so far recognized.

In order to reach an improvement of the drawing degree Nano-und prepared by electrostatic spiders micro fibers, there are in principle various possibilities.

First is to be thought thereby of the design of the electrodes. From general physics with the fact known is that an electrical field at tips and/or. Edges particularly strong is and in these ranges corresponding dense field lines arise. Such a strong field leads generally also to an increased air ionisation. From this reason it is safe convenient, all edges of high voltage leading parts and/or. to round off all edges of the electrodes careful, in order to decrease the air ionisation if possible. Certain production requirements form here however a certain limit, since by these certain electrode shapes required are, whereby these electrode shapes partially the aforementioned phenomena of the compaction of the field lines involve.

An other possibility would be an increased energy employment, thus z. B. an increase of the tension between the electrodes, whereby one would take a corresponding air ionisation in purchase and assumes at least a part of the

additional energy introduced into the system affects these strong stretched the spraying fibers and. Here it might be for the artisan however obvious that the efficiency of this proceeding is extremely poor, since in each case the smaller part of the additional applied energy carries a contribution out for drawing the polymer fibers. According to invention will therefore the addition of substances, those the air ionisation lower in that it with ionized air molecules or electrons to react and these thus catch proposed.

The so new formed Ionen is heavy and becomes therefore in the electrical field not so strong accelerated. This conditional that they can ionize also other gas molecules only poor ones, so that the air ionisation decreases. Here in principle all substances come into question, the light into the gas phase transferred to become to be able and those at least an atom with a Elektronegativität > as Elektronenfänger; 2 exhibits, or which brake electrons by inelastic shocks so far that an other air ionisation reduced, and/or. one prevents. For the latter come in particular substances with a molar mass increased opposite the air molecules into question.

These substances can become both into the processing air introduced, D. h. the electrode area of the spinner filling out and surrounding air, or in addition, direct in too verse-pin-end solution or melt. For this also liquid substances are, like z except gases. B. Bromine, or solid substances, like z. B. lod, suitable, which the polymer solution and/or - added melts and due to its vapor pressure during the process into the gas phase will at least partly arrive and thus the air ionisation will lower.

It turned out that those at least an added substance preferred from the halogens, fluorine, chlorine, bromine, lod and their compounds among themselves, from halogen oxides, like z. B. Cl<sub>2</sub>O, from which hydrogen halides, hydrogen fluoride, hydrogen chloride, hydrogen bromide and lodwasserstoff, which are present pure or as aqueous solution, from the noble gas halides, from nitrogen oxides, like z. B.

Nitrogen monoxide, Distickstoffmonoxid and nitrogen dioxide, selected from which is sulfur oxides, sulfur monoxide, sulfur dioxide and sulfur trioxide, and sulfur hexafluoride.

Less effective, however likewise more insertable is ammonia, the noble gas, hydrogen, hydrogen sulfide, carbon monoxide, carbon dioxide and water.

Likewise all substances can become used, which can to disintegrate to the fabrics specified above or set free these by disintegration or reaction, like z. B.

NCI<sub>3</sub>, NBr<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, NOCl, NOBr, PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>I<sub>4</sub>, PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>5</sub>, SiCl<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>, halides, Oxohalogenide and sulfur halides of borons, silicon, germanium, tin, lead, nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony, Bismuth, sulphur, selenium and tellurium, as well as halides and Oxohalogenide of the transition elements such as z. B. Titanium, vanadium, chromium and such.

In a development of the invention process those at least a light into the gas phase transferable substance in an amount from 0,5 to 50 g/l of the polymer solution or -melts added or the processing air in the space between the electrodes in such a way metered that in this range Betriebs-oder will maintain work concentration from 0,5 to 500 g/m<sup>3</sup> resulted and during the carrying out the process.

As subsequent still detailed shown becomes, a surprising positive effect becomes already regarding the reduction of the fiber diameter and the increase of the throughput performance achieved by a relative small metering.



In an other advantageous embodiment of the invention process at least that is recovered at least gas from the processing air and again into the method used. Here is offered naturally at eventual solvent contained in the processing air to likewise recover and again into the processing cycle lead back. This is not only from ecological reasons meaningful, but also from economic, because by the reuse of the substances mentioned significant saving is to be obtained.

Surprisingly also shown has itself that the used substances, with which it concerns partially very aggressive substances, which affect properties Nano-und micro fibers generated with the invention process not adverse and already in unexpected low concentrations effective to the reduction of the air ionisation contribute.

Here is to be assumed safer the short contact time and those are decisive comparatively low concentration of these substances for it. All the more surprising thereby nevertheless the positive effect is on the procedure product.

In principle can with the invention processes all polymers versponnen to become, which could become so far already with an electrostatic spinning process Nano-und micro fibers processed. In addition the possible invention process only the use of certain polymers and/or.

Polymer solutions in an electrostatic spinning process. An example for this is polymethyl (meth) acrylate. This polymer is problem-free with the invention process to spiders.

It was so far also not possible solutions of polystyrene, polycarbonate and polyacrylonitrile with concentrations, related to the total mass of the solution, of bottom 30 Gew. - % to spiders. With the invention process it is however surprisingly possible also solutions of these polymers with concentrations within the range of 2 to 10 Gew. - % and, particularly preferred within the range of 3 to 5 Gew. - % to spiders.

With the invention process therefore preferred polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol, polyamide, polystyrene, polycarbonate, polymethyl (meth) becomes acrylate, polyether sulfone, polylactide, cellulose triacetates and/or polyvinyl chloride single or in combination of the polymers mentioned of at least two versponnen.

If that spiders of the polymers become from a solution made, as solvents preferred waters, dichloromethane, dimethylformamide, formic acid, dimethylsulfoxide, toluene, chloroform, tetrahydrofuran, methyl ethyl ketone and/or diethylether, single or in combination of at least two of the aforementioned solvents used.

Those managing general described invention becomes subsequent more near explained on the basis an embodiment, whereby this embodiment serves the exclusive better understanding of the invention and not for their restriction.

5 Gew. - % polystyrene in dichloromethane containing solution, which will not versponnen in a method to the state of the art electrostatic can, since the solution forms atomized and no fibers only to drops, becomes Chlorgas in an amount from 0,5 to 50 g/l added. With a tension from 15 to 50 kV fibers with a diameter of 200 to 1500 Nm obtained become, whereby the major portion of the fibers exhibits a diameter of 600 Nm. This is a significant improvement opposite the state of the art, which cannot occupy fiber diameters to 0.1 so around mentioned, but small diameters.

A comparable result becomes obtained, if the Chlorgas is contained in the processing air in an amount from approximately 0.5 to 500 g/m<sup>3</sup>.

Also the throughput at polymer solution leaves itself approx. increase 10 by the factor. With trials on a laboratory plant, with that the polymer solution very slow from 5 ml Piston syringe by a steel needle pressed becomes, lies an high voltage of approx. 30 kV on the one hand at the steel needle and on the other hand at that approx. 15 cms remote counter electrode on. Increased one one the flow rate over 0,3 ml polymer solution/hr. without an addition according to invention arrives into the processing air, then most polymer solution simple of the needle drips off, against what with the addition from chlorines to the polymer solution like described above at least 3 ml polymer solution/hr. versponnen will can.

This embodiment results to occupied thus unique that the invention process does not only supply fibers with a better drawing, but simultaneous in an increase of the polymer throughput. Thereby also an improved economic result becomes at the time of the execution of the invention process possible except a qualitative product improvement.

An other improvement of the procedure result can be obtained furthermore by combination with other procedure improvements, like z. B. the addition from means to the increase of the conductivity of the polymer solution or -melts or such.

▲ top



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

[Claims of WO0250346](#)
[Print](#)
[Copy](#)
[Contact Us](#)
[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Claims 1. Method to electrostatic spiders from polymers to the receipt of Nano-und micro fibers, characterised in that at least a light substance with a Elektronegativität, transferable into the gas phase, > 2 or increased molar mass of one Polymer solution or-melts added or into the space between that Electrodes of a spinner introduced becomes.

2. Method according to claim 1, characterised in that those at least a light substance from halogens, halogen oxides, transferable into the gas phase, hydrogen halides, Noble gas halides, nitrogen oxides, sulfur oxides and/or Sulfur hexafluoride selected is.

3. Methods according to claim 1 or 2, characterised in that those at least a light into the gas phase transferable substance in an amount from 0,5 to 50 g/l of the polymer solution added or that Processing air in the space between the electrodes is metered in such a way that Betriebs-oder work concentration from 0,5 to 500 g/m3 results.

4. Method in accordance with one of the preceding claims, characterised in that those at least a light substance from the processing air recovered and again into the method used, transferable into the gas phase, becomes.

5. Method in accordance with one of the preceding claims, characterised in that polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol, polyamide, Polystrol, polycarbonate, Polymethyls (meth) acrylate polyether sulfone, polylactide, cellulose triacetate and/or polyvinyl chloride single or in combination of the polymers mentioned of at least two versponnen become.

6. Method in accordance with one of the preceding claims, characterised in that as solvent water, dichloromethane, dimethylformamide, Formic acid, dimethylsulfoxide, toluene, methyl ethyl ketone and/or Diethylethers single or in combination of at least two of the aforementioned solvents used become.

7. Method in accordance with one of the preceding claims, characterised in that the polymer concentration in the solution, related to those Total mass of the solution maximum 30% Gew. - amounts to %, in particular 2 to 10 Gew. - % and, particularly preferred 3 to 5 Gew. - %.

▲ top